

Досліджено степінь сорбції цезію з рідких середовищ природними, модифікованими та комплексними сорбентами. Встановлені оптимальні співвідношення природних та модифікованих сорбентів для інтенсифікації процесів зовнішньої дифузії цезію з рідких радіоактивних відходів. Запропоновано методику розрахунку теоретичних коефіцієнтів масовіддачі β для оцінки інтенсивності сорбції радіоактивних елементів комплексними природними сорбентами

Ключові слова: модифікований бентоніт, адсорбент, рідкі радіоактивні відходи, Cs-134, зовнішня дифузія

Исследована степень сорбции цезия с жидких сред природными, модифицированными и комплексными сорбентами. Установлены оптимальные соотношения природных и модифицированных сорбентов для интенсификации процессов внешней диффузии цезия из жидких радиоактивных отходов. Предложена методика расчета теоретических коэффициентов массоотдачи β для оценки интенсивности сорбции радиоактивных элементов комплексными природными сорбентами

Ключевые слова: модифицированный бентонит, адсорбент, жидкие радиоактивные отходы, Cs-134, внешняя диффузия

УДК 504.064+628.316.12

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.28066

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ СОРБЦІЇ ЦЕЗІЮ КОМПЛЕКСНИМИ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ З РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ СЕРЕДОВИЩ

І. М. Петрушка

Доктор технічних наук, доцент, завідувач кафедри
Кафедра екологічної безпеки
та природоохоронної діяльності**

E-mail: ihor.petrushka@gmail.com

Ю. Й. Ятчишин

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: yurayat@yahoo.com

К. І. Петрушка

Аспірант*

*Кафедри екології та збалансованого
природокористування**

E-mail: petim@mail.ru

**Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79000

1. Вступ

Радіоактивні водні розчини складають більше 99 % всіх утворених рідких радіоактивних відходів (РРВ).

Обсяги утворення низько- та середньо активних відходів становлять 95–99 % від загального об'єму утворюваних РРВ. До високоактивних відходів в основному відносять відпрацьоване ядерне паливо (ВЯП), або продукти його переробки. В Україні поводження з високоактивними відходами обмежується охолодженням відпрацьованого ядерного палива і направленням його на зберігання у сухих сховищах [1, 2].

Синтез неорганічних сорбентів для нейтралізації рідких радіоактивних відходів, зокрема від Cs-134 пов'язаний зі складними та ресурсозатратними операціями, вимагає дорогого устаткування та реагентів, що суттєво впливає на їх вартість та унеможливорює їх застосування для розв'язання проблем, пов'язаних з переробкою великих об'ємів РРВ.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Важливість та необхідність розробки нових мало-енерго- та ресурсозатратних технологій для нейтралі-

зації рідких радіоактивних відходів насичених іонами цезію та стронцію підтверджують дані накопичення та концентрації радіонуклідів Sr-90 та Cs-137 у ґрунтових водах на прикладі об'єкту укриття ЧАЕС, концентрації яких у ґрунтових водах перевищують гранично допустимі у 10–1000 разів.

Відомо, що поглинання радіоактивних елементів значною мірою залежить від рН середовища, наприклад, поглинання Sr-90 гідроксидами заліза та мангану у кислому середовищі не перевищує 50 %, тоді як у нейтральному сягає 70 %, а у лужному досягає 98 %. Проте вилучення Cs-134 на гідроксиді мангану не проходить у всьому інтервалі рН. Видалення цезію солями заліза з додаванням вапняного молока проходить лише на 4–25 % [3–5].

Зважаючи на економічні аспекти, особливої уваги заслуговують адсорбенти на основі природної сировини, які здатні поглинати з рідкої фази та утримувати у своїй структурі радіоактивні елементи.

Мінерально-сировинна база України представлена багатьма мінералами (природні цеоліти, глауконіти, бентоніти, палигорськіти), які мають розвинену пористу структуру, володіють адсорбційними та іонообмінними властивостями і можуть з успіхом використовуватись у природоохоронних технологіях для сорбційного очищення стоків [6].

Перспективність використання природних адсорбентів у технологічних процесах очищення стоків зумовлена не тільки їх достатньо високою адсорбційною ємністю, але й існуванням ефективних методів покращення адсорбційних властивостей мінералів та природи модифікуванням їх поверхні, широким розповсюдженням в надрах України та промисловим розробленням великої кількості родовищ, невисокою вартістю мінералів.

3. Мета роботи та задачі дослідження

Визначити оптимальні співвідношення природних сорбентів для підвищення їх сорбційної здатності відносно цезію з рідких радіоактивних відходів. Розрахувати коефіцієнти зовнішньої дифузії процесу адсорбції Cs-134 з рідких радіоактивних відходів комплексним природним сорбентом з метою прогнозування степені сорбції шляхом порівняльного аналізу експериментальних та розрахункових коефіцієнтів масовіддачі.

Задачі роботи полягали у дослідженні впливу співвідношення комплексних природних сорбентів на інтенсивність сорбції Cs-134 з рідких радіоактивних відходів в динамічних умовах та розрахунку теоретичних коефіцієнтів зовнішньої дифузії для підтвердження експериментальних результатів.

4. Результати дослідження сорбції Cs-134 комплексними природними сорбентами

Адсорбційні процеси в системі «рідина-тверде тіло» характеризуються різною формою ізотерм рівноваги. Для більшості адсорбційних систем в яких використовуються пористі тіла характерна форма ізотерми Ленгмюра. На рис. 1 представлено ізотерму адсорбції стронцію з рідких радіоактивних відходів природними сорбентами, а також їх сумішами за температури 20 °С.

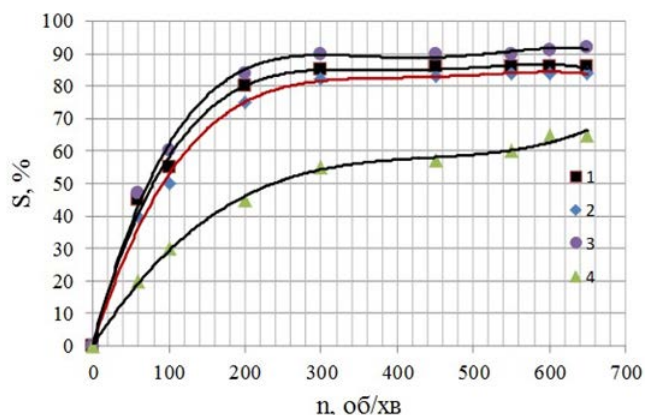


Рис. 1. Ізотерма сорбції стронцію: 1 — модифікована оксидом титану бентонітова глина Язівського родовища сірки; 2 — монтморилоніт:палигорськіт (1:1) Дашуківського родовища; 3 — модифікована оксидом титану бентонітова глина Язівського родовища сірки і монтморилоніт Дашуківського родовища (1:1); 4 — палигорськіт Дашуківського родовища

Дослідження проводили за концентрації цезію в модельному розчині рівному $C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

Порівняно висока сорбційна ємність суміші монтморилоніту і палигорськіту (1:1) Дашуківського родовища щодо Cs-134 (80 %) пояснюється розвинутою структурою пор.

Модифікування природної глини Язівського родовища оксидом титану збільшує сорбційну ємність щодо цезію до 85 % [6, 7]. Однак найбільшу сорбційну ємність (0,35 мг-екв Cs на 1 г сорбенту) мають зразки на основі бентонітової глини Язівського родовища сірки модифіковані оксидом титану і монтморилоніт Дашуківського родовища у співвідношенні 1:1.

Даний ефект можна пояснити явищем емерджентності запропонованої системи, що дозволяє підвищити сорбційні властивості для зниження сумарної радіоактивності забруднених водних середовищ.

Сорбційну здатність композиційного сорбенту визначали у динамічних умовах. Наважку сорбенту поміщали у ємність, додавали відповідний об'єм розчину Cs, дотримуючись оптимального співвідношення „тверда фаза:рідина”=1:100 [7]. Постійний температурний режим процесу (20 °С) підтримували за допомогою термостату. Перемішування модельного розчину проводили в апараті з лопатевою мішалкою, частота обертів якої змінювалася в інтервалі 50–650 об/хв. Тривалість перемішування становила 40–50 хвилин. Проби відбиралися через певні проміжки часу і аналізувалися на вміст Cs у розчині. Суспензію розділяли центрифугуванням (400 об./хв., час розділення 15 хв.), відбирали аліквоту розчину і аналізували на вміст цезію.

Отримані дані приведені на рис. 2 свідчать про те, що зовнішньодифузійний масообмінний процес найбільш ефективно проходить при 300 об/хв. Подальше збільшення швидкості обертів не впливає на інтенсивність процесу сорбції, що дає змогу стверджувати, що масообмінні процеси переходять у внутрішньодифузійну область, при цьому зовнішні параметри не впливають на кінетику сорбції. В процесі обтікання твердого тіла рідиною поблизу твердої поверхні виникає дифузійний пограничний шар, який характеризується поступовим затуханням турбулентних пульсацій у міру наближення до границі розділу фаз. Тобто для інтенсифікації зовнішньодифузійного процесу адсорбції необхідно максимально зменшити товщину пограничного шару.

У розвинених турбулентних потоках зовнішньої фази, перенесення речовини відбувається в основному міграцією елементарних вихорів, які переміщують макроскопічні об'єми середовища, створюючи хаотичний перерозподіл твердої фази. Внаслідок цього розрахунок коефіцієнту турбулентної дифузії суттєво ускладнюється і для наближених розрахунків його прирівнюють до числа Рейнольдса в рідкій фазі, яка переміщується, що збільшує похибку досліджень.

Визначення коефіцієнта масовіддачі при зовнішньодифузійному процесі в початкові проміжки часу за загальноприйнятою залежністю [8, 9]

$$\beta = \frac{\Delta M}{\sum F(C_n - 0) \cdot \Delta t}, \quad (1)$$

де C_n — концентрація стронцію в розчині, кг/м³; ΣF — загальна площа частинок модифікованого глинистого мінералу, м²; Δt — час, с.

Площу поверхні частинок комплексного сорбенту розраховували з врахування сумарної кількості частинок (N) на основі гранулометричного складу, а їх середньостатистичний діаметр ($d_{сер} = 0,455 \cdot 10^{-3}$ м) розраховувався із врахуванням значення загальної поверхні всіх частинок.

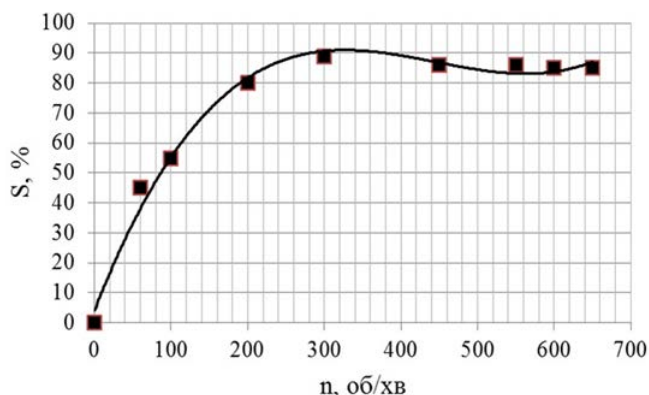


Рис. 2. Залежність ступеня сорбції цезію комплексним сорбентом (модифікована оксидом титану бентонітова глина Язівського родовища сірки і монтморилоніт Дашуківського родовища (1:1)), від числа обертів. Співвідношення „рідина : тверда фаза” = 100 см³/мг, вихідна концентрація цезію $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, pH=7

Визначення сумарної кількості частинок N проводили для кожної із 4-х фракцій в діапазоні діаметру частинок 0,11–1,0 мм, згідно залежності

$$N_{q1} = \frac{6 \cdot m_{q1}}{\pi \cdot d_c^3 \cdot \rho_q}, \quad (2)$$

де m_q – маса частинок, кг; d_c – середній діаметр частинок адсорбенту, м; ρ_q – густина частинок адсорбенту, кг/м³.

Для визначення адекватності експериментальних даних теоретичним, нами використана методика розрахунку теоретичного коефіцієнту масовіддачі на підставі теорії локальної ізотропної турбулентності для апаратів з механічними пристроями [7, 10].

Коефіцієнт масовіддачі β_p в даному випадку можна розрахувати через питому енергію дисипації твердої дисперсії, яка враховує фізико-хімічні характеристики середовища та гідродинамічні і геометричні параметри процесу перемішування

$$\beta_p = 0,267 \cdot (\epsilon_0 \cdot v)^{\frac{1}{4}} \cdot Sc^{\frac{3}{4}}, \quad (3)$$

де ϵ_0 – питома енергія дисипації – $\epsilon_0 = \frac{N}{\rho \cdot V}$; v – кінематична в'язкість рідини, м²/с; $Sc = \frac{v}{D}$ – число Шмідта;

D – коефіцієнт дифузії цезію в розчині, м²/с.

Коефіцієнт дифузії цезію ($2,876 \cdot 10^{-10}$ м²/с) в розчині ні визначали за залежністю Уїлкі-Чанга [10]

$$D_p = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T(x \cdot M_{води})}{\mu \cdot v^{0.6}}, \quad (4)$$

де T – температура, К; x – асоціативний параметр, який характеризує розчин, г/дм³; $M_{води}$ – молекулярна маса води, г/моль; μ – динамічний коефіцієнт в'язкості води, Па·с; v – мольний об'єм дифундуючої речовини, см³/моль.

Гідродинамічні і геометричні параметри процесу перемішування розраховували через потужність враховуючи геометричні параметри перемішувача пристроїв та гідродинаміку потоку відносно числа Рейнольдса

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_M^5, \quad (5)$$

де K_N – коефіцієнт перемішування; ρ – густина рідини кг/м³; d_M – діаметр мішалки, м; n – число обертів мішалки, об/хв.

Отримані залежності коефіцієнта масовіддачі від числа обертів (рис. 3), які лежать в однаковій площині дозволяють стверджувати про адекватність запропонованої методики розрахунку коефіцієнта масовіддачі для прогнозування інтенсивності процесу сорбції.

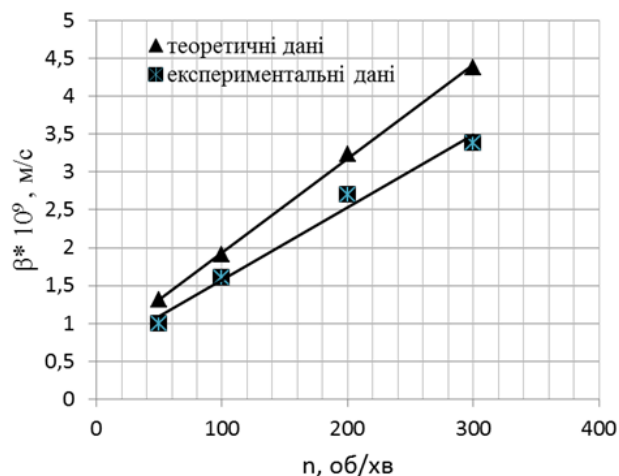


Рис. 3. Залежність коефіцієнта масовіддачі від числа обертів для модельного розчину з цезієм для комплексного сорбенту

Результати експериментальних досліджень можуть бути представлені також і у вигляді узагальнених змінних $Sh=f(Re_M)$ (рис. 4), що дозволяє отримати лінійне рівняння для прогнозування інтенсивності процесу сорбції цезію з рідких радіоактивних відходів при використанні комплексного сорбенту.

Отримані значення апроксимуються прямою лінією, що відповідає рівнянню

$$Sh = 5,3 + 2,42 \cdot 10^{-4} \cdot Re_M. \quad (6)$$

Оскільки фізичні параметри системи не змінювалися під час дослідів, в залежності (6) не враховано число Шмідта (Sc).

Незначне відхилення отриманих залежностей, які характеризують теоретичні та експериментальні дані, можна пояснити різницею величини радіальної сепарації твердих частинок біля стінок перемішувача апарату і в центрі, що характерно для апаратів малого

діаметру без відбивних перегородок. Внаслідок цього явища спостерігається збільшення коефіцієнту масовіддачі в порівнянні з розрахунковим [10]. Для кореляції даних авторами [10] рекомендується провести розрахунок поправочного коефіцієнту k_β , визначення якого пов'язане з радіальною неоднорідністю розподілу часток твердої фази в залежності від гранулометричного складу та розмірів апарату. Методом масштабування процесу нами визначений даний коефіцієнт, який рівний 1,1–1,25, що підтверджує адекватність запропонованої методики розрахунку теоретичного коефіцієнта масовіддачі.

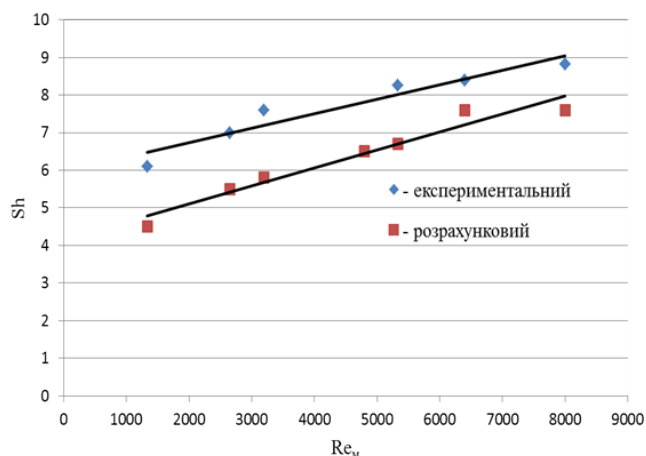


Рис. 4. Залежність числа Шервуда від числа Рейнольдса

5. Висновки

Проведеними дослідженнями встановлено зростання степені сорбції іонів стронцію (до 90 %) комплексним сорбентом на основі модифікованих оксидом титану бентонітових порід Язівського родовища та монтморилоніту Дашуківського родовища у співвідношенні 1:1. Розроблена методика теоретичного визначення коефіцієнту масовіддачі β в зовнішньодифузійній області. Доведено, що максимальна ступінь інтенсифікації відповідає внутрішньодифузійному режиму. Встановлена залежність (6) критерія Шервуда від гідродинамічних режимів перемішування дозволяє прогнозувати інтенсивність сорбційних процесів в динамічних умовах і може бути використана для оцінки β .

Література

1. Кульський, Л. А. Очистка вод атомных электростанций [Текст] / Л. А. Кульський, Э. Б. Страхов, А. М. Волошина, В. А. Близникова. – К.: Наук. думка, 1979. – 209 с.
2. Кузнецов, Ю. В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений [Текст] / Ю. В. Кузнецов, В. Н. Щетковський, А. Г. Трусов; под. ред. В. М. Вдовенко; 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.
3. Башарин, А. В. Сорбционное выделение 137-Cs и 90-Sr карбонатосодержащим природным минералом трепелом [Текст] / А. В. Башарин, А. А. Вишневская, М. А. Другаченко, А. С. Лебедев, А. А. Баклай // Радиохимия. – 2003. – Т. 45, № 3. – С. 262–264.
4. Gafvert, T. Removal of radionuclides at a waterworks [Text] / T. Gafvert, C. Ellmark, E. Holm // Journal of Environmental Radioactivity. – 2002. – Vol. 63, Issue 2. – P. 105–115. doi: 10.1016/s0265-931x(02)00020-6
5. Vorozhtsov, N. N.-J. Intermediates (for synthetic dyes) [Text] / N. N.-J. Vorozhtsov // The chemistry of synthetic dyes / ed. Venkataraman K. – N. Y.; L., 1970. – Vol. 3. – P. 85–167.
6. Petrova, M. A. Sorption of Sr on clay minerals modified with ferrocyanides and hydroxides of transition metals [Text] / M. A. Petrova, I. M. Krip, A. G. Flowers, T. V. Shimchuk, I. M. Petryshka // Radiochemistry. – 2008. – Vol. 50, Issue 5. – P. 502–507. doi: 10.1134/s1066362208050123
7. Петрушка, І. М. Механізм сорбції Cs-137 та Cs-134з рідких радіоактивних відходів модифікованими Язівськими глинами [Текст] / І. М. Петрушка, М. С. Мальований, К. І. Петрушка // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 4, № 6 (58). – С. 28–31. – Редим доступу: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/5589/5029>
8. Petrus, R. Wymiana masy w układzie „ciał stale-ciecz” [Text] / R. Petrus, G. Akselrud, Y. Gumnicki, W. Piantkowski. – Rzeszow, 1998. – 365 p.
9. Рудобашта, С. П. Массоперенос в системах с твердой фазой [Текст] / С. П. Рудобашта; под ред. проф. А. Н. Плановского. – Москва: Химия, 1980. – 247 с.
10. Брагинский, Л. Н. Перемешивание в жидких средах [Текст] / Л. Н. Брагинский, В. И. Бегачев, В. М. Барабаш. – Ленинград: Химик, 1984. – 336 с.